

PCT/JP 2004/015352

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22.10.2004

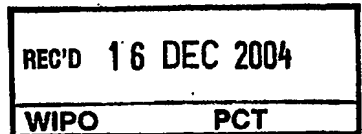
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年 3月22日

出 願 番 号
Application Number: 特願2004-082516
[ST. 10/C]: [JP 2004-082516]

出 願 人
Applicant(s): 三井化学株式会社

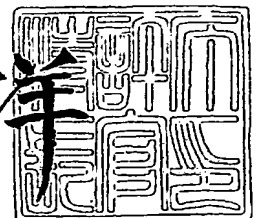


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年12月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特2004-311058C

【書類名】 特許願
【整理番号】 P0003080
【提出日】 平成16年 3月22日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G03G 9/08
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 松岡 洋史
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 佐々木 一郎
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内
 【氏名】 脇坂 勝
【特許出願人】
 【識別番号】 000005887
 【氏名又は名称】 三井化学株式会社
 【代表者】 中西 宏幸
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005278
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

下記要件 (i-1) を満たすポリオール系樹脂又はその変性樹脂 (A) と乳化助剤 (B) を含有する組成物を、水又は塩基性水溶液 (F) の存在下で熔融混合し、水性分散体を形成する工程 (工程 I)、

次いで、前記水性分散体中の微粒子を会合させる工程 (工程 I I)

とを含むトナーの製造方法。

要件 (i-1) : ビスフェノール類 (i)、多価アルコール類 (i i)、該多価アルコール類と酸無水物との反応物 (i i i) から選ばれる少なくとも 1 種 (G)、エポキシ樹脂 (H)、及び、エポキシ基と反応する活性水素を分子内に少なくとも 1 個有する化合物 (I) とを反応させて得られるものである。

【請求項 2】

前記ポリオール系樹脂又はその変性樹脂 (A) が更に下記要件 (i-2) を満たすことを特徴とする請求項 1 に記載のトナーの製造方法。

要件 (i-2) : 水酸基価が 100 ~ 300 KOHmg / g である。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の製造方法で得られるトナー。

【請求項 4】

下記要件 (i i-1) 及び (i i-2) を同時に満たすポリオール系樹脂又はその変性樹脂 (A') と乳化助剤 (B) を含有する組成物を、水又は塩基性水溶液 (F) の存在下で熔融混練して得られるトナー用微粒子水性分散体。

要件 (i i-1) : ビスフェノール類 (i)、多価アルコール類 (i i)、該多価アルコール類と酸無水物との反応物 (i i i) から選ばれる少なくとも 1 種 (G)、エポキシ樹脂 (H)、及び、エポキシ基と反応する活性水素を分子内に少なくとも 1 個有する化合物 (I) とを反応させて得られるものである。

要件 (i i-2) : 水酸基価が 100 ~ 300 KOHmg / g である。

【書類名】明細書

【発明の名称】トナーの製造方法およびトナー、ならびにトナー用微粒子水性分散体

【技術分野】

【0001】

本発明は、静電荷現像用トナーの製造方法及びトナー、ならびにトナー用微粒子水性分散体に関する。

【背景技術】

【0002】

静電荷現像用トナーの製造方法として、混練粉碎法が広く用いられている。この方法で得られる静電荷現像用トナーは粒度分布が広く粗粉や微粉が多くなるため画質低下やキャリア汚染が起こりやすいという指摘がある。

【0003】

混練粉碎法に代わる静電荷現像用トナーの製造方法として、樹脂、着色剤、離型剤等を有機溶剤に溶解し、これを水中で機械的に分散懸濁後、有機溶剤を除去して固体化してトナーを得る溶液懸濁法がある（例えば、特許文献1参照）。この方法は有機溶剤を使用しているため、得られたトナー中に有機溶剤が残存してしまう場合があり、保存性や現像性の劣化が起こり易いという問題があり、更には環境への配慮から好ましくない。

【0004】

また、乳化重合により樹脂分散液を作製し、着色剤分散液、離型剤分散液等とを混合して凝集粒子を形成させた後、加熱融合してトナーを得る乳化重合凝集法がある（例えば、特許文献2参照）。しかしながら、この方法が適用できるのは、ラジカル重合可能なビニル重合体に限られると言う問題がある。

【0005】

さらに、ポリエステル樹脂を含むトナー用原料を熔融し、その熔融体を水性媒体中に乳化させることで樹脂微粒子を形成し、それを凝集、融着してトナーを得る方法も提案されている（例えば、特許文献3参照）。しかし、この方法では、会合前の水分散体の粒径が大きい為、顔料等の部剤のトナー中の分散状態が悪化するという問題がある。

【0006】

近年ではカラー画像への高画質化の要求が高まり、高精細な画像を得ることを目的としてトナーの小粒径化傾向が顕著になってきている。また、カラー画像の高画質化への要求から定着性、耐オフセット性は言うまでもなく発色性や光沢性が重要となっている。更には環境への配慮からトナー中に溶剤が残存してしまうのは好ましくない。しかし、これらの要求を全て満たすトナーやトナーの製造方法はこれまで見出されていなかった。

【特許文献1】特開平11-52619号公報

【特許文献2】特開2003-122051号公報

【特許文献3】特開2002-351140号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明は定着性、耐オフセット性と光沢性に優れ、実質的に溶剤を含まず、粒径や粒形が揃い、小粒径化にも対応できるトナーの製造方法及び該トナーを提供しようとするものである。また、上記のトナーを効率的に得られるトナー用微粒子水分散体を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記の課題を解決する為に鋭意検討した。その結果、樹脂、乳化助剤、必要に応じて着色剤、帯電調整剤、離型剤などを水又は塩基性水溶液の存在下、熔融混合して樹脂組成物微粒子を形成する工程と、その会合体を形成する工程と、好ましくは上記会合体を融着する工程とを含む製造方法が、上記の課題を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、

(1) 下記要件(i-1)を満たすポリオール系樹脂又はその変性樹脂(A)と乳化助剤(B)を含有する組成物を、水又は塩基性水溶液(F)の存在下で熔融混合し、水性分散体を形成する工程(工程I)、

次いで、前記水性分散体中の微粒子を会合させる工程(工程II)

を含むトナーの製造方法である。

要件(i-1):ビスフェノール類(i)、多価アルコール類(ii)、該多価アルコール類と酸無水物との反応物(iii)から選ばれる少なくとも1種(G)、エポキシ樹脂(H)、及び、エポキシ基と反応する活性水素を分子内に少なくとも1個有する化合物(I)とを反応させて得られるものである。

(2) 前記ポリオール系樹脂又はその変性樹脂(A)が更に下記要件(i-2)を満たすことを特徴とする請求項1に記載のトナーの製造方法である。

要件(i-2):水酸基価が100~300KOHmg/gである。

(3) 請求項1又は2に記載の製造方法で得られるトナーである。

(4) 下記要件(ii-1)及び(ii-2)を同時に満たすポリオール系樹脂又はその変性樹脂(A')と乳化助剤(B)を含有する組成物を、水又は塩基性水溶液(F)の存在下で熔融混練して得られるトナー用微粒子水性分散体である。

要件(ii-1):ビスフェノール類(i)、多価アルコール類(ii)、該多価アルコール類と酸無水物との反応物(iii)から選ばれる少なくとも1種(G)、エポキシ樹脂(H)、及び、エポキシ基と反応する活性水素を分子内に少なくとも1個有する化合物(I)とを反応させて得られるものである。

要件(ii-2):水酸基価が100~300KOHmg/gである。

【発明の効果】

【0010】

本発明のトナーは定着性、耐オフセット性、光沢性に優れており、また、粒形、粒径が揃っている為、精細な画質を実現することが出来る。また、本発明のトナーの製造方法は小粒径化にも対応できる為、精細な画質を実現できる。更に、本発明の水性分散体は、有機溶剤を使用せずに形成でき、更には会合によりトナーを得ることも出来るので、トナー中の揮発性化合物の含有量を極めて少なくすることが出来る。そのため、保存性や現像性の劣化がない。また、熱定着時の臭気の発生が殆ど無い為、コピー機を多数設置するようなオフィスにおいても快適な環境を提供することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】

本発明においては重合と言う語に、共重合の意味が含まれることがあり、重合体と言う語に、共重合体の意味が含まれることがある。

【0013】

本発明で用いられるポリオール系樹脂又はその変性樹脂(A)は、ビスフェノール類(i)、多価アルコール類(ii)、該多価アルコール類と酸無水物との反応物(iii)から選ばれる少なくとも1種(G)と、エポキシ樹脂(H)、及び、エポキシ基と反応する活性水素を分子内に少なくとも1個有する化合物(I)を反応させて得られるポリオール系樹脂又はその変性樹脂である。樹脂(A)の製造においては、架橋剤のような他の成分を加えることも可能である。変性樹脂として例えば、前記ポリオール系樹脂と多価イソシアネートとを反応させて得られるウレタン変性ポリオール系樹脂が挙げられる。これらの樹脂の一次構造にも特に制限は無く、線状樹脂、分岐状樹脂、架橋型樹脂の何れであっても使用することが出来る。更に、数種類のポリオール系樹脂を混合することにより、分子量や分子量分布や熱特性を調節することも出来る。また、その特性を損なわない範囲で公知のスチレン系樹脂、スチレン-アクリル共重合樹脂、ポリエステル系樹脂を含有する

ことも出来る。

【0014】

ビスフェノール類 (i) の具体例としては、例えば、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン [通称、ビスフェノールA]、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン [通称、ビスフェノールF]、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン [通称、ビスフェノールAD]、1-フェニル-1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、1-フェニル-1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン等が挙げられる。

【0015】

多価アルコール類 (ii) としては芳香族ジオール、脂肪族ジオール、脂環族ジオールなどの2価アルコール、ならびに3価アルコールまたは4価アルコールなどを挙げることが出来る。芳香族ジオールとしては、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、o-キシリレンジリコール、p-キシリレンジリコール、m-キシリレンジリコール等が例示できる。ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物としては、ポリオキシエチレン- (2, 0) -2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン等が挙げられ、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物としては、ポリオキシプロピレン- (2, 0) -2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン- (1, 2) -2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン- (1, 1) -2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン- (2, 2) -ポリオキシエチレン- (2, 0) -2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン- (6) -2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン- (3, 3) -2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン等が例示できる。脂肪族ジオールとしてはエチレンジリコール、ジエチレンジリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、トリエチレンジリコール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジプロピレンジリコール、1, 6-ヘキサンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、などが挙げられる。脂環式ジオールとしてはジヒドロキシメチルシクロヘキサン、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。3価または4価のアルコールとしては、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトラオール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスロトール、トリペンタエリスロトール、1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン、グリセリン、2-メチルプロパントリオール、ソルビットなどが挙げられる。

【0016】

酸無水物としては無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、エチレンジリコールビストリメリテート、グリセロールトリストリメリテート、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルプテニルテトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、アルキルスチレン-無水マレイン酸共重合体、クロレンド酸無水物、ポリアゼライン酸無水物などを挙げることができる。

【0017】

多価アルコール類と酸無水物との反応は、好ましくは、触媒の存在下、80℃～150℃で1～8時間の反応時間で行うことができる。この多価アルコール類と酸無水物の反応は、樹脂の製造における重付加反応と同時に行ってもよいし、重付加反応の前に行ってもよい。しかし、酸無水物が架橋剤として作用し、場合によってはゲル化が起こることもあるため、重付加反応の前に行うことがより好ましい。

【0018】

この反応で用いられる触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属水酸化物、ナトリウムメチラート等のアルカリ金属アルコラート、N

、N-ジメチルベンジルアミン、トリエチルアミン、ピリジン等の第3級アミン、テトラメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド等の第4級アンモニウム塩、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン等の有機リン化合物、塩化リチウム、臭化リチウム等のアルカリ金属塩、三フッ化ホウ素、塩化アルミニウム、四塩化スズ、オクチル酸スズ、安息香酸亜鉛等のルイス酸などを例示することができる。その使用量は、生成物量に対して好ましくは1~1000ppm、更に好ましくは5~500ppmとなる量である。

【0019】

また、この反応において、残存溶剤の観点から溶剤は使用しない事が好ましいが、溶剤を使用することも出来る。溶剤としてはトルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類が好ましい。

【0020】

エポキシ樹脂(H)としては上記のビスフェノール類とエピクロロヒドリンから製造されるいわゆる一段法エポキシ樹脂、または一段法エポキシ樹脂とビスフェノール類との重付加反応生成物である二段法エポキシ樹脂等が挙げられる[垣内 弘編著「新エポキシ樹脂」(昭晃堂)30頁(昭和60年)]。このエポキシ樹脂は、1種単独でも2種類以上を用いても良い。また、数平均分子量の異なる2種以上の混合物の組み合わせで用いてもよい。2種類以上または数平均分子量の異なる2種以上の混合物を用いる場合は、1種単独で用いる場合に比べて、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が大きくなり、耐オフセット性の向上に有利となる。この場合、低分子量成分の数平均分子量が300~3000であることが好ましく、高分子量成分の数平均分子量が3000~10000であることが好ましい。

【0021】

また、エポキシ樹脂として、ビスフェノール類の一部又は全部を上記の芳香族ジオール類に変えたものも使用できる。

【0022】

エポキシ基と反応する活性水素を分子内に少なくとも1個有する化合物(I)としては1価のフェノール類、2級アミン類、1価のカルボン酸類が例示できる。

【0023】

1価のフェノール類としては、例えば、フェノール、クレゾール、イソプロピルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、キシレノール、p-ークミルフェノール、 α -ナフトール、 β -ナフトール等が挙げられる。

【0024】

2級アミン類としては、例えば、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジドデシルアミン、ジステアリルアミン、ジエタノールアミン、ジアリルアミン等の脂肪族2級アミン、N-メチルアニリン、N-メチルトルイジン、N-メチルニトロアニリン、ジフェニルアミン、ジトリルアミン、ベンジルジメチルアミン等の芳香環含有2級アミン等が挙げられる。

【0025】

1価のカルボン酸類としては、例えば、プロピオン酸、酪酸、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、ステアリン酸等の脂肪族カルボン酸、安息香酸、トルイル酸、 α -ナフトエ酸、 β -ナフトエ酸、フェニル酢酸等の芳香環含有1価カルボン酸を挙げることができる。

【0026】

架橋剤としては、例えばポリアミン類、酸無水物、3価以上のフェノール化合物、3価以上のエポキシ樹脂などが挙げられる。

【0027】

ポリアミン類としては、例えば、芳香族ポリアミン、脂肪族ポリアミン等が挙げられる。好ましくは、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、ジエチ

ルアミノプロピルアミン、メタキシリレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等が挙げられる。

【0028】

酸無水物としては、前記の酸無水物と同様な化合物が好ましい。

【0029】

3価以上のフェノール化合物としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、オルソクレゾールノボラック樹脂、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)プロパン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1-[α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-3-[α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンを挙げることができる。

【0030】

また、3価以上のエポキシ樹脂は、例えば3価以上のフェノール化合物または3価以上のアルコール化合物とエピハロヒドリンとの反応で得られる。3価以上のフェノール化合物としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、オルソクレゾールノボラック樹脂、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)プロパン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1-[α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-3-[α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1-[α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン等が挙げられる。3価以上のアルコールとしては、例えば、1, 2, 3, 6-ヘキサントール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

【0031】

ポリオール系樹脂の製造は、ビスフェノール類(i)、多価アルコール類(ii)、該多価アルコール類と酸無水物との反応物(iii)から選ばれる少なくとも1種(G)、エポキシ樹脂(H)、及びエポキシ基と反応する活性水素を分子内に少なくとも1個有する化合物(I)と、必要により架橋剤を重付加反応させて行うことが好ましい。この重付加反応の際、系内のエポキシ基1モル当量に対し、エポキシ基と反応し得る活性水素基量は合計で0.5~2.0モル当量であることが好ましく、更には0.7~1.5モル当量であることが好ましい。上記値が0.5より小さいときは、系はゲル化を起こしやすくなり、反応制御が困難となる場合があるため好ましくなく、上記値が2.0より大きいときは、反応終了時にモノマーが多く残存する場合があり、好ましくない。具体的には、例えば、エポキシ樹脂2~3.5molに対して、エポキシ基と反応する活性水素を分子内に有する化合物として、ビスフェノールA 0.01~3mol、安息香酸0.005~2mol、ステアリン酸0~0.2mol、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物と無水フタル酸との反応物0~1molを用いることで製造できる。

【0032】

本発明のポリオール系樹脂(A)の製造において、重付加反応は、触媒を用いて行ってもよい。触媒としては、前述の多価アルコールと酸無水物の反応に用いることの出来る触媒と同様なものを例示することができる。本発明の樹脂の製造において、触媒を使用する場合、その使用量は、生成物量に対して、通常、1~1000ppm、好ましくは5~500ppmとなる量である。

【0033】

本発明のポリオール系樹脂の製造における重付加反応においては、残存溶剤の観点から

、溶剤は使用しない事が好ましいが、溶剤を用いることも可能である。好適な溶剤としては、キシレン、トルエン等の芳香族化合物、2-ブタノン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール等のエーテル類、N, N-ジメチルフォルムアミド、ジメチルスルホキシド、1-メチル-2-ピロリジノン等の非プロトン性極性溶剤を例示することができる。これらの溶剤は1種単独でも2種以上を混合して使用することもできる。溶剤を使用する場合、その使用量は、通常、仕込み原料の質量の1~100質量%、好ましくは5~50質量%の割合となる量である。

【0034】

この重付加反応における反応温度は、触媒の種類や量にもよるが、120~200℃の範囲であることが好ましい。反応温度が200℃より高い場合は、触媒種によっては失活する恐れや、樹脂の熱による着色が著しくなることがある。

【0035】

また、反応は、一般的にはエポキシ当量、軟化点、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）などによって追跡することが可能である。本発明では、実質的にエポキシ基が消失した時点、すなわちエポキシ当量が20000g/当量以上となった時点反応終点とする方法が好ましい。尚、本発明において、エポキシ当量はエポキシ基1g当量当たりのエポキシ樹脂の質量（g）を意味する。

【0036】

本発明のポリオール系樹脂は、数平均分子量（Mn）が1000~20000の範囲のものが好ましく、より好ましくは1500~15000であり、特に好ましくは2500~5000の範囲のものである。Mnが1000未満の場合、樹脂強度および凝集力が低下するため、十分な耐久性および耐オフセット性を示さない場合があり、20000を超える場合、十分な定着性や光沢性を示さない場合がある。Mw/Mnは5~50であるものが好ましく、特に、10~35であるものが好ましい。Mw/Mnが5未満の場合、十分な耐オフセット性を示さない場合があり、50を超える場合は製造時の系内の粘度が高いため、反応の制御が困難となり、好ましくない場合がある。

【0037】

また、軟化点は、85~150℃のものが好ましく、特に、100~135℃のものが好ましい。ここで言う軟化点は軟化点測定装置（メトラー社製、FP90）を使用して、1℃/minの昇温速度で試料の軟化温度を測定したものである。軟化点が85℃未満の場合は、耐久性の面で好ましくなく、135℃を超える場合は十分な定着性や光沢性を示さない場合がある。

【0038】

さらに、ガラス転移温度（Tg）は50℃~90℃のものが好ましく、特に55~70℃のものが、定着性、耐オフセット性および耐ブロッキング性の確保の点で好ましい。

【0039】

また、本発明で使用するポリオール系樹脂の水酸基価は、100~300KOHmg/gが好ましく、更に好ましくは150~250KOHmg/gである。このように分子鎖に多数の水酸基を有する構造を達成することにより、分子間の水素結合力により、樹脂の凝集力が高いものとなり、比較的分子量の小さいものでも、より現像耐久性に優れた性能を発揮することができる。なお、本発明において、水酸基価は、樹脂1g中の水酸基をエステル化するのに必要な酸無水物を中和するために必要な水酸化カリウムのmg数をいう。

【0040】

更に、ポリオール系樹脂を多価イソシアネートで鎖長延長したウレタン変性ポリオール系樹脂を使用すると、耐オフセット性が良好となるので好ましい。

【0041】

この場合、ポリオール系樹脂の水酸基1モル当量に対してイソシアネート基として0.5モル当量以下で使用する事が好ましく、さらには0.3モル当量以下で使用する事

が好ましい。0.5モル当量以上であると、十分な定着性を得られない場合がある。

【0042】

多価イソシアネートとしては、1分子中に2個のイソシアネート基を含有するジイソシアネート化合物が好ましい。ジイソシアネート化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、テトラメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ノルボルナンジイソシアネート(NBDI)、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)などの芳香族ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)などのアラルキル系ジイソシアネートなどが挙げられる。また、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート(ポリメリックMDI)などの1分子中に3個以上のイソシアネート基を含有する多価イソシアネートも用いることが出来る。更に、前記の各種ポリイソシアネート類をビウレット変性、アロファネート変性、イソシアヌレート変性、ウレタン変性などの種々の変性を行った変性多価イソシアネート類も使用することが可能である。中でも芳香族ジイソシアネートは反応性に富み、また安価であるので、最も好適に使用し得るポリイソシアネートの1つである。

【0043】

ポリオール系樹脂と多価イソシアネートとを反応させる方法の好適な例としては、例えばポリオール系樹脂を二軸混練機に供給して混練し、更に混練搬送中の樹脂混合物に多価イソシアネートを注入して熔融混練する方法を挙げることが出来る。上記の方法以外の反応器としては単軸押出機、スタティックミキサーや、通常の攪拌機付きの反応器も用いることができる。

【0044】

上記の反応温度の好ましい範囲は、100～200℃、更に好ましくは140℃以上、190℃以下である。100℃以下の場合、反応速度が遅くなり、ポリオール系樹脂と多価イソシアネートとの反応が十分に進まない可能性があり、200℃以上の場合、樹脂が熱により分解する場合がある。

【0045】

本発明において、乳化助剤(B)は、公知の物を制限無く用いることが出来る。本発明において、乳化助剤とは、樹脂(A)を含む組成物が水性媒体に分散したような状態となり、水性分散体を形成することを促進する働きをするものである。

【0046】

具体的に好ましい乳化助剤(B)としては、スルホン酸基含有単量体とジオールやジカルボン酸や多価アルコールや多価カルボン酸等とを重縮合して得られるスルホン酸基含有ポリエステル系樹脂が挙げられる。また、スチレンスルホン酸類やスルホアルキル(メタ)アクリレート類やそれらの金属塩やアンモニウム塩とそれ以外の(メタ)アクリル酸やそのエステル類や芳香族ビニル化合物や不飽和二塩基酸ジアルキルエステル類などのビニル化合物を共重合させて得られるスルホン酸基含有ビニル共重合体及びその金属塩類やアンモニウム塩類も好ましい例である。他には、ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースまたはそのナトリウム塩等の水に膨潤または溶解する熱可塑性樹脂及び上記樹脂の混合物を挙げる事もできる。本発明において、特にスルホン酸基含有ポリエステル系樹脂が乳化助剤(B)として好適に用いられ、この時のスルホン酸基含有単量体はスルホン酸基含有ポリエステル系樹脂の全酸成分に対して3モル%以上、35モル%以下で含有されることが好ましい。また、上記の乳化助剤を数種組み合わせ使用しても良い。

【0047】

スルホン酸基含有ポリエステル系樹脂の原料であるスルホン酸基含有単量体としては、スルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2,7ジカルボン酸、5-[4-スルホフェノキシ]イソフタル酸、5-(スルホプロポキシ)イソフタル酸、スルホプロピルマロン酸、スルホコハク酸、2-スルホ安息香

酸、3-スルホ安息香酸、5-スルホサリチル酸及びこれらカルボン酸のメチルエステル類、またこれらスルホン酸のLi、Na、K、Mg、Ca、Cu、Fe等の金属塩類やアンモニウム塩類等々が挙げられる。この中でもスルホン酸基含有芳香族ジカルボン酸金属塩が好適に用いられる。その使用量は特に限定はないが、スルホン酸基含有ポリエステル系樹脂の原料である全酸成分の35モル%以下が好ましく、更には25モル%以下が好ましい。35モル%を超える場合、トナーが吸水しやすくなり帯電安定性が悪化する場合があるため好ましくない。

【0048】

スルホン酸基含有ポリエステル系樹脂の原料であるジオール類としては前述の2価アルコールが挙げられる。これらの中でもビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコール、ネオペンチルグリコールが好ましく用いられる。

【0049】

スルホン酸基含有ポリエステル系樹脂の原料であるジカルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族飽和ジカルボン酸類、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸などの脂肪族不飽和ジカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、1,5-ナフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、前記の各種ジカルボン酸の無水物（例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸など）や前記の各種ジカルボン酸の炭素数1～6の低級アルキルエステル（例えばコハク酸ジメチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フタル酸ジヘキシルエステルなど）などが挙げられる。これらの中でもアジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸が好ましく、更にはテレフタル酸、イソフタル酸が好ましく用いられる。

【0050】

スルホン酸基含有ポリエステル系樹脂の原料として必要により前述の3価以上の多価アルコールや、トリメリット酸、ピロメリット酸などの3価以上の多価カルボン酸ならびにその酸無水物を用いることもできる。また、オクタン酸、デカン酸、ドデカン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸などの直鎖構造、分岐構造、不飽和構造を有する脂肪族モノカルボン酸や安息香酸、ナフタレンカルボン酸などの芳香族モノカルボン酸を使用することができる。また、オクタノール、デカノール、ドデカノール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族モノアルコールを使用することもできる。

【0051】

スルホン酸基含有ポリエステル系樹脂のテトラヒドロフラン（THF）可溶成分の数平均分子量（ M_n ）は、1000～50000が好ましい。より好ましくは1000～20000であり、更に好ましくは1500～5000である。数平均分子量が1000未満の場合、トナーが十分な耐オフセット性や耐久性を示さない場合があり、50000を超えた場合はトナーが十分な定着性を示さない場合がある。

【0052】

また、スルホン酸基含有ポリエステル系樹脂の T_g は、30℃～80℃が好ましい。更に好ましくは35～70℃である。30℃未満の場合、トナーの保存性（耐ブロッキング性）が悪化する場合があり、80℃を超える場合はトナーが十分な定着性を示さない場合がある。

【0053】

スルホン酸基含有ポリエステル系樹脂製造時において、重縮合反応を行う温度は、一般に、150～300℃、好ましくは180℃～270℃、更に好ましくは200℃～250℃である。反応温度が150℃未満の場合は反応時間が延び生産性が低下する場合があり、300℃を超える場合は、樹脂の分解が起こる場合がある。

【0054】

これら以外の乳化助剤（B）としては、アニオン界面活性剤を用いることもできる。アニオン界面活性剤としては、例えば第1級高級脂肪酸塩、第2級高級脂肪酸塩、第1級高

級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルジスルホン酸塩、スルホン酸化高級脂肪酸塩、高級脂肪酸硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩、高級アルコールエーテルのスルホン酸塩、高級脂肪酸アミドのアルキロール化硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェノールスルホン酸塩、アルキルナフタリンスルホン酸塩、アルキルベンゾイミダゾールスルホン酸塩等塩基性物質と反応してアニオン界面活性剤となるものが挙げられる。これらの界面活性剤のより具体的な化合物名は、たとえば堀口博著「合成界面活性剤」（昭和41、三共出版）に開示してある物を例示することが出来る。

【0055】

本発明のトナーの製造方法においては、樹脂（A）と乳化助剤（B）と水又は塩基性水溶液（F）のほかに、必要に応じて着色剤（C）、帯電調整剤（D）、離型剤（E）などの成分を用いることもできる。

【0056】

本発明において、着色剤（C）としては、従来知られている染料及び顔料を使用することができる。具体的には例えばカーボンブラック、マグネタイト、フタロシアニンブルー、ピーコックブルー、パーマネントレッド、レーキレッド、ローダミンレーキ、ハンザイエロー、パーマネントイエロー、ベンジジンイエロー、オイルブラック、アゾオイルブラックの他、より具体的な例としてニグロシン染料（C. I. No. 50415）、アニリンブルー（C. I. No. 50405）、チャコールブルー（C. I. No. azoec Blue 3）、クロームイエロー（C. I. No. 14090）、ウルトラマリンプール（C. I. No. 77103）、デユボンオイルレッド（C. I. No. 26105）、オリエントオイルレッド#330（C. I. No. 60505）、キノリンイエロー（C. I. No. 47005）、メチレンブルークロライド（C. I. No. 52015）、フタロシアニンブルー（C. I. No. 74160）、マラカイトグリーンオクサレート（C. I. No. 42000）、ランプブラック（C. I. No. 77266）、ローズベンガル（C. I. No. 45435）等を挙げることができる。本発明において、着色剤の存在下で重合性単量体を重合し、表面処理した着色剤も使用することができる。着色剤水分散体は着色剤とイオン性界面活性剤や非イオン性界面活性剤等と混合し公知の方法で水に分散させることによって得られる。

【0057】

本発明において、帯電調整剤（D）としては、従来公知の物を使用することが出来る。具体的には、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、4級アンモニウム塩、アミン系或いはイミン系化合物、サリチル酸、アルキルサリチル酸の金属化合物や含金属アゾ染料をはじめとする公知の帯電調整剤を適宜選択して使用することができる。特に、イオン強度や廃水汚染の観点から水に溶解しにくいものが好ましい。

【0058】

本発明のトナーは磁性分を含んでも良い。磁性粉としては、例えばフェライト、マグネタイト、還元鉄、コバルト、ニッケル、マンガン等の金属、合金、またはこれら金属を含む化合物が挙げられる。

【0059】

本発明において、離型剤（E）としては、融点が70～155℃の従来知られている離型剤を好ましく用いることが出来る。具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン類の低分子量体、加熱により軟化点を有するシリコン類、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、ステアリン酸アミド等のような脂肪族アミド類やセラミックワックス、ライスワックス、シュガーワックス、ウルシロウ、蜜蝋、カルナバワックス、キャンデリラワックス、モンタンワックス等の天然ワックス、フィッシュアトロブシュワックス及びこれらの変性物等を例示することができる。これらの離型剤は水中にイオン性界面活性剤、高分子酸、高分子塩基等の高分子電解質と共に分散し、融点以上に加熱し、強い剪断力を印加可能なホモジナイザーや圧力吐出型分散機を用いて処理することにより粒径1 μ m以下の離型剤水分散体が得られる。

【0060】

本発明において、水または塩基性水溶液（F）の塩基性水溶液としては、水中で塩基として作用する以下の物質であり、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アンモニア、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物等の水溶液が挙げられる。更に具体的には酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム、酸化カリウム、過酸化カリウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム等の水溶液を挙げることができる。これらの濃度は、好ましくは5N以下であり、更に好ましくは1N以下である。

【0061】

本発明のトナーの製造方法は上述の樹脂（A）と乳化助剤（B）と水又は塩基性水溶液（F）と、必要に応じて着色剤（C）と帯電調整剤（D）と離型剤（E）から選ばれる成分とを熔融混合し、上記（A）、（B）、必要に応じて（C）、（D）、（E）から選ばれる成分を含む組成物の水性分散体を形成する工程（工程I）と、上記水性分散体中の微粒子を会合させる工程（工程II）とを含む。工程Iにおいて、熔融混合の方法に特に制限はない。例えば（A）成分、（B）成分、及び（F）成分と、必要に応じて（C）～（E）成分とを一度に熔融混合しても良い。また、（A）成分と（B）成分、必要に応じて（C）～（E）成分とを熔融混合後、当該熔融状態の組成物に水又は塩基性水溶液（F）を添加して更に混合する方法が均一な水分散体を得るのに好適である。上記の混合の際には、1～5mmの間隙を通過させながら混練する方法が、（A）成分と（B）成分と（F）成分と、必要に応じて（C）～（E）成分とを効率的に混合することが出来、上記組成物の水性分散体を形成するのに好適である。

【0062】

上記組成物の水性分散体を形成する具体的な方法としては、押出機、特に2軸押出機で熔融混練する方法が挙げられ、更には、混練部の中間に注水口を設けたベント部を有する2軸押し出し機を用いて、熔融混練中の組成物に注水口から水または塩基性水溶液（F）を添加して水性分散体を形成する方法がより好ましい。2軸押出機を用いることで、強いシエアーをかけることができ、粒子径を小さくすることが出来る。

【0063】

押出機による製造は、連続的な製造が可能な点でも好ましく用いることが出来る。上記工程における押出機は従来公知のものであれば制限はないが、単軸または多軸スクリュウを有する押出機を単独で、またはこれらを組み合わせて使用できるが、特に2軸押出機が好適に用いられる。また、原料混合物の熔融混練を行う場合、80℃～200℃で行うのが混練効率の点から好ましい。

【0064】

本発明のトナーの製造方法における工程Iでは、（A）成分と（B）成分と（F）成分と、必要に応じて（C）～（E）成分とを熔融混合させることによりトナー用微粒子水性分散体を得ることが出来る。

【0065】

上記の水性分散体を作製するに当たり、樹脂（A）と乳化助剤（B）と着色剤（C）と帯電調整剤（D）と離型剤（E）の合計を100質量%とすると、樹脂（A）は、50～95質量%、より好ましくは60～90質量%である。乳化助剤（B）は5質量%以上かつ50質量%以下であることが好ましく、より好ましくは10質量%以上かつ40質量%以下、更に好ましくは15質量%以上かつ35質量%以下である。5質量%より少ない場合、均一な水分散体を得られない場合があり、50質量%を超える場合、トナーとした時の帯電安定性が悪化する場合がある。また、着色剤（C）は0%以上25質量%以下であることが好ましく、更には15質量%を上限値とすることが透明性の観点から好ましい。また、帯電調整剤（D）は通常、0%以上かつ10質量%以下で含有させることが好ましい。また、離型剤（E）は、20質量%以下であり、好ましくは15質量%以下である。離型剤（E）が20質量%を超える場合、水性分散体の粒度分布が広くなることがある。また、本発明において乳化助剤（B）、着色剤（C）、帯電調整剤（D）、離型剤（E）

以外の他の成分、例えば磁性粉等を配合することもできる。

【0066】

本発明において、水又は塩基性水溶液 (F) を供給する際、(A) ~ (F) の全量を 100 質量%として、水又は塩基性水溶液 (F) が 5 ~ 50 質量%であることが好ましく、更には 10 ~ 35 質量%であることがより好ましい。水又は塩基性水溶液 (F) が 5 質量%より低い場合または 50 質量%より高い場合、上記水性分散体が得られない場合がある。また、樹脂混合物に水又は塩基性水溶液 (F) を供給し更に溶融混練を行う場合、80℃ ~ 200℃で行うのが水分散効率の点から好ましい。

【0067】

本発明のトナーの製造方法の工程 I で得られる水性分散体中には、樹脂 (A) と乳化助剤 (B) と、必要に応じて着色剤 (C)、帯電調整剤 (D)、離型剤 (E) とを含む微粒子が形成されている。この微粒子の体積 50 % 平均粒径は 0.05 μm 以上であることが好ましく、一方 5 μm 以下であることが好ましい。より好ましくは 0.05 μm 以上かつ 3.5 μm 以下である。更に好ましくは 0.1 μm 以上かつ 1.0 μm 以下である。5 μm を超える場合、最終的に得られる静電荷現像用トナーの粒度分布が広がることもあり好ましくない。本発明では、分子内に多数の水酸基を有する樹脂 (A) を用いて、このような小さい粒径を達成することが出来る。

【0068】

粒形、粒径の揃った非架橋型もしくは架橋型樹脂粒子を得る代表的な方法である懸濁重合法や乳化重合法では、得られる樹脂に比較的未反応モノマーが残存し易いとされている。また、溶液懸濁法によって得られるトナーは、製造工程において有機溶剤を使用しているため、トナー中に有機溶剤が残存する場合がある。しかし、本発明のトナー用微粒子は、その製造工程で溶剤を用いなくても粒径、粒形の揃った微粒子を得ることが出来るので、実質的に揮発性有機化合物を含まない微粒子を得ることが出来る。

【0069】

本発明において実質的に揮発性有機化合物を含まないとは、上記微粒子中の揮発性有機化合物の含有率が 70 ppm 以下、好ましくは 30 ppm 以下、更に好ましくは検出されない状態を意味する。上記の揮発性有機化合物としては、有機溶剤や未反応モノマーが挙げられる。有機溶剤としては、具体的には、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素系溶剤、n-ヘプタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン等の脂肪族または脂環式炭化水素系溶剤、メチレンジクロライド、四塩化炭素などのハロゲン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテートなどのエステル系またはエステルエーテル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ベンジルアルコールなどのアルコール系溶剤などが挙げられる。

【0070】

また、本発明では製法上、原料樹脂が架橋型、非架橋型のいずれであっても、溶融流動性を有する限り本発明の方法には適用することが出来る。

【0071】

上記の水性分散体中の微粒子を会合させる工程 (工程 II) においては、従来公知の会合体形成方法を制限無く用いることが出来る。好ましい方法としては、例えば本発明の水性分散体が負帯電あるいは正帯電の分散液の場合、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、塩化バリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属やアルミニウムの水溶性の塩を水に溶解したものを凝集剤として添加し会合体を形成させる方法がある。また、上記水性分散体と逆帯電のイオン性界面活性剤を添加して会合体を形成させる方法もある。上記の界面活性剤としてはアルキルベンゼンジメチルアンモニウムクロライド、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルアンモニウムクロライド等が挙げられる。また、pH の調整により会合体を形成させる方法も適用できる。この場合、本発明の水性分散体が、pH の調整により表面電位が

可逆的に変化できる条件であることが好ましい。

【0072】

本発明のトナーの製造方法における工程 I I においては、上記の本発明の水性分散体に離型剤、着色剤、帯電調整剤が含まれていない場合や、含まれていても更に添加したい場合は、本発明の水性分散体の他に、離型剤水分散体及び／又は着色剤水分散体及び／又は磁性粉水分散体を併用することもできる。この場合も上記の様な会合体形成方法を適用することが出来る。この場合の離型剤水分散体及び／又は着色剤水分散体及び／又は磁性粉水分散体の使用量はトナー用微粒子水分散体の作製と同じである。他の会合体形成方法としては、本発明の水性分散体、離型剤水分散体及び／又は着色剤水分散体及び／又は磁性粉水分散体のうち少なくとも一種の水分散体を他と逆の帯電状態とし、これらを混合することにより会合体を形成する方法もある。また、上記の会合体形成法を併用することも可能である。

【0073】

本発明の工程 I I において、上記会合体を形成する際、トナー表面構造制御を目的として多段階で会合体を形成させても良い。例えば、本発明の水性分散体と、離型剤水分散体及び着色剤水分散体の会合体を形成させた後、離型剤や着色剤がトナー表面に露出することを防ぐために、結着樹脂あるいは結着樹脂と乳化助剤から構成される水分散体を添加し会合体表面に付着させることも可能である。この際、スチレン-アクリル系結着樹脂やその他結着樹脂の水分散体を後添加して会合体表面に付着させ表面制御することも可能である。会合体の粒径は、体積 50% 平均粒径で $2 \sim 9 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $3 \sim 8 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。体積 50% 平均粒径が $2 \mu\text{m}$ より小さい場合、帯電性が不十分となりやすく現像性が低下する場合があります、数平均粒径が $9 \mu\text{m}$ を超えると画像の解像性が低下する場合があります。

【0074】

上記の会合体は、粒子としての安定性を高めることが好ましい。安定性を高める方法として、会合体を熱融着する方法が挙げられる。上記の熱融着は、会合体を構成する樹脂のガラス転移温度や融点以上、且つ、該樹脂の熱分解温度以下で行い、目的のトナー形状に応じて 30 分以上 10 時間以下で行うことが好ましい。この熱融着は公知の加熱装置・器具で行うことができる。

【0075】

上記の様に、微粒子水性分散体の形成、会合体の形成、好ましくは熱融着工程、更には適宜洗浄、乾燥等を行って得られた粒子は、トナーとして好適に用いることが出来る。

【0076】

なお、得られた静電荷現像用トナーの表面に対して表面処理剤を添加することもできる。これによって、トナーとキャリア、あるいはトナー相互の間に表面処理剤が存在することになり、現像剤の粉体流動性が向上され、かつさらに現像剤の寿命をも向上させることが出来る。具体的な表面処理剤の例としては、コロイダルシリカ、アルミナ、酸化チタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンクロライド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン超微粒子、シリコンといった微粉末を挙げることが出来、商品名としては、AEROSIL 130、200、200V、200CF、200FAD、300、300CF、380、R972、R972V、R972CF、R974、R976、RX200、R200、R202、R805、R812、R812S、TT600、MOX80、MOX170、COK84、酸化チタン T805、酸化チタン P25（以上、日本アエロジル社、およびテグザ社製）、CAB-O-SIL L90、LM130、LM150、M5、PTG、MS55、H5、HS5、LM150D、M7D、MS75D、TS720、TS610、TS530（以上、CABOT社製）などであり、特に該表面処理剤の表面積としては、BET法による窒素吸着によった比表面積が $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上、特に $50 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲のものが良い。かかる該表面処理剤の添加量は、トナー 100 質量部に対して 0.1 ～ 20 質量部で使用する事が好ましい。

【0077】

前記のトナーは特に静電荷現像用トナーとして好適に用いられる。本発明のトナーの粒径は、体積 50% 平均粒径で $2 \sim 9 \mu\text{m}$ が好ましく、 $3 \sim 8 \mu\text{m}$ がより好ましい。体積 50% 平均粒径が $2 \mu\text{m}$ より小さい場合、帯電性が不十分となりやすく現像性が低下する場合があり、数平均粒径が $9 \mu\text{m}$ を超えると画像の解像性が低下する場合がある。

【0078】

トナー中に揮発性有機化合物が残存している場合、トナーの保存性や現像性の劣化が起こりやすくなる。それは揮発性有機化合物が揮発する際、トナー粒子内部の低分子量成分や低融点ワックスなどの無極性成分がトナー粒子表面に搬送されと考えられる。本発明の製造方法で得られるトナーやトナー用微粒子は、実質的に揮発性有機化合物を含有しないため、保存性、現像安定性に優れている。

【0079】

また、本発明の製造方法は、会合後の熱融着の時間、温度等の諸条件を変えることにより、表面形態が凹凸状であるトナーや、真球形状とはやや異なるトナーを作製することが出来る等、トナーの形状制御の自由度も広い。そのため、クリーニング性の優れたトナーを製造することが出来る。

【0080】

本発明により得られるトナーは種々の定着方法、例えば所謂オイルレスおよびオイル塗布ヒートロール法、フラッシュ法、オープン法、圧力定着法などに用いることができる。更に、本発明のトナーは、種々のクリーニング方法、例えば、所謂ファアブラシ法、ブレード法などに用いることができるが、クリーニング工程を省略した画像形成方法でも使用できる。

【実施例】

【0081】

次に実施例、比較例により本発明を具体的に説明する。また、データの測定法及び判定法は次の通りである。全ての項目で評価結果が 1 となったものを合格とした。

【0082】

(分子量)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて求めた数平均分子量 (M_n) である。測定は、市販の単分散標準ポリスチレンを標準とし、以下の条件で行った。

【0083】

検出器 ; SHODEX RI-71S (昭和電工株式会社製屈折率計)

移動相 ; テトラヒドロフラン (THF)

カラム ; 昭和電工株式会社製 KF-G 1 本、KF-807L 3 本、KF800D 1 本を直列に接続して用いた。

流速 ; 1.0 ml/分

試料 ; $0.25\% \text{ THF 溶液}$

なお、測定の信憑性は上記の測定条件で行った NBS 706 ポリスチレン試料 ($M_w = 288,000$ 、 $M_n = 137,000$ 、 $M_w/M_n = 2.11$) の M_w/M_n が、 2.11 ± 0.10 となることにより確認した。

【0084】

(水酸基価)

本発明における水酸基価の測定は、酸無水物による逆滴定によって行った。ピリジン 500 g、フタル酸 70 g、イミダゾール 10 g の割合でフタル化試薬を調製した。樹脂 0.5~1 g を精秤し、フタル化試薬 5 ml を加えて溶解させ、 100°C で 1 時間静置させた。その後、該樹脂溶液に水 1 ml、テトラヒドロフラン 70 ml、フェノールフタレイン/エタノール溶液数滴を加えた後、0.4 規定水酸化ナトリウム水溶液で滴定を行った。試料溶液の色が無色から紫色に着色した点を終点とし、この際の滴定量と試料質量から水酸基価 (KOH mg/g) を算出した。

【0085】

(エポキシ当量)

樹脂試料 5 g を精秤し、200 ml 三角フラスコに入れた後、ジオキサン 25 ml を加えて溶解させた。1/5 規定の塩酸溶液（ジオキサン溶剤）25 ml を加え、密栓して十分混合した後 30 分静置した。次に、トルエン/エタノール = 3/2（体積比）の混合溶液 50 ml を加えた後、クレゾールレッドを指示薬として 1/10 規定水酸化ナトリウム水溶液で滴定した。滴定結果に基づいて下記式に従ってエポキシ当量（g/当量）を計算した。

$$\text{エポキシ当量 (g/当量)} = 1000 \times W / [(B - S) \times N \times F]$$

W: 試料採取量 (g)

B: 空実験に要した水酸化ナトリウム水溶液の量 (ml)

S: 試料の試験に要した水酸化ナトリウム水溶液の量 (ml)

N: 水酸化ナトリウム水溶液の規定度

F: 水酸化ナトリウム水溶液の力価

【0086】

(粒径)

体積 50% 平均粒径をマイクロトラック HRA（マイクロトラック社製）にて測定した。

【0087】

(定着性)

市販の電子写真複写機を改造した複写機にて未定着画像を作成した後、この未定着画像を市販の複写機の定着部を改造した熱ローラー定着装置を用いて定着させた。熱ローラーの定着速度は 190 mm/秒とし、熱ローラーの温度を 5℃ ずつ変化させてトナーの定着を行った。得られた定着画像を砂消しゴム（株式会社トンボ鉛筆製）により、1.0 kgf の荷重をかけ、6 回摩擦させ、この摩擦試験前後の画像濃度をマクベス式反射濃度計により測定した。各温度での画像濃度の変化率が 60% 以上となった最低の定着温度をもって最低定着温度とした。なお、ここに用いた熱ローラー定着装置はシリコンオイル供給機構を有しないものである。また、環境条件は、常温常圧（温度 22℃、相対湿度 55%）とした。

(評価基準)

1 ; 最低定着温度 ≤ 160℃

2 ; 最低定着温度 > 160℃

【0088】

(耐オフセット性)

上記最低定着温度の測定に準じておこなった。すなわち、上記複写機にて未定着画像を作成した後、トナー像を転写して上述の熱ローラー定着装置により定着処理を行った。次いで白紙の転写紙を同様の条件下で当該熱ローラー定着装置に送り、転写紙上にトナー汚れが生ずるか否かを目視観察した。前記熱ローラー定着装置の熱ローラーの設定温度を順次上昇させた状態で繰り返し、トナーによる汚れの生じた最低の設定温度をもってオフセット発生温度とした。また、上記複写機の雰囲気は、温度 22℃、相対湿度 55% とした。

(評価基準)

1 ; オフセット発生温度 ≥ 170℃

2 ; オフセット発生温度 < 170℃

【0089】

(光沢性)

上記最低定着温度の測定に準じて 150℃ で定着させたベタ画像を作製し、グロスメーター GM-3D（ムラカミカラーラボ社製）にて入射角度 75° にて測定を行った。

(評価基準)

1 ; 光沢度 ≥ 10%

2 ; 光沢度 < 10%

【0090】

(クリーニング性)

上記複写機にて22℃、相対湿度55%で5000枚の連続複写を行った後の、感光体の汚染性を目視評価した。

(評価基準)

- 1 ; 全く汚れていない。
- 2 ; 汚れが確認できる。

【0091】

(保存性)

温度40℃、相対湿度60%の環境条件下に24時間放置したトナー5gを150メッシュのふるいにのせ、パウダーテスター(細川粉体工学研究所)の加減抵抗機を目盛りを3にして、1分間振動を加える。振動後の150メッシュのふるいの上に残った質量を測定し、残存質量比を求めた。

(評価基準)

- 1 ; 残存質量比 < 25%
- 2 ; 残存質量比 ≥ 25%

【0092】

(樹脂の製造方法)

樹脂A-1;

攪拌装置、温度計、窒素導入口、および還流管を備えたセパラブルフラスコに、ポリオキシプロピレン(1, 1)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(KB-280、三井武田ケミカル株式会社製)91質量部、無水フタル酸70質量部を仕込み、系が均一になるまで内温100℃で攪拌した。次に、触媒としてベンジルジメチルアミン(BDMA)0.08質量部を添加後、130℃まで昇温し6時間反応させた。反応混合物を50℃以下に冷却後、ビスフェノールA110質量部、低分子量ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂[エポミック(登録商標)R140P、三井化学株式会社製、エポキシ当量:188(g/当量)]340質量部、高分子量ビスフェノールA型固形エポキシ樹脂[エポミック(登録商標)R309、三井化学株式会社製、エポキシ当量:2630(g/当量)]128質量部、安息香酸52質量部、およびステアリン酸9質量部を仕込み、80℃でテトラメチルアンモニウムクロリド50%水溶液0.03質量部を加えた。160℃で1時間反応後、更に、テトラメチルアンモニウムクロリド50%水溶液0.03質量部を加えた。還流管を減圧蒸留装置に替え、減圧度を徐々に高めながら水を留去した。1時間後、減圧度は1333Pa(10mmHg)に達した。さらに2時間攪拌した後、反応系内の圧力を常圧に戻し、攪拌を7時間継続した。この時点で、生成したポリオール樹脂をサンプリングしてエポキシ当量を測定し、エポキシ当量が20000以上であることを確認した後、生成したポリオール樹脂をフラスコから抜き出し、樹脂A-1を得た。得られた樹脂の軟化点は124℃、Tg:59℃、Mn:3400、Mw:75000、Mw/Mn:22、水酸基価:158KOHmg/gであった。

【0093】

樹脂A-2;

攪拌装置、温度計、窒素導入口、および還流管を備えたセパラブルフラスコに、ポリオキシプロピレン(1, 1)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(KB-280三井武田ケミカル株式会社製)91質量部、無水フタル酸70質量部を仕込み、系が均一になるまで内温100℃で攪拌した。次に、触媒としてベンジルジメチルアミン(BDMA)0.08質量部を添加後、130℃まで昇温し6時間反応させた。反応混合物を50℃以下に冷却後、ビスフェノールA233質量部、低分子量ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂[エポミック(登録商標)R140P、三井化学株式会社製、エポキシ当量:188(g/当量)]603質量部、高分子量ビスフェノールA型固形エポキシ樹脂[エポミック(登録商標)R309、三井化学株式会社製、エポキシ当量:2630(g/当量)]123質量部、安息香酸90質量部、およびステアリン酸22質量部を仕込み、80℃でテトラメチルアンモニウムクロリド50%水溶液0.03質量部を加えた。

160℃で1時間反応後、更に、テトラメチルアンモニウムクロリド50%水溶液0.03質量部を加えた。還流管を減圧蒸留装置に替え、減圧度を徐々に高めながら水を留去した。1時間後、減圧度は1333Pa(10mmHg)に達した。さらに2時間攪拌した後、反応系内の圧力を常圧に戻し、攪拌を7時間継続した。この時点で、生成したポリオール樹脂をサンプリングしてエポキシ当量を測定し、エポキシ当量が20000以上であることを確認した後、生成したポリオール樹脂をフラスコから抜き出し、樹脂A-2を得た。得られた樹脂の軟化点は113℃、Tg:60℃、Mn:2900、Mw:21000、Mw/Mn:7.2、水酸基価:141KOHmg/gであった。

【0094】

樹脂A-3;

上記のように得られた樹脂A-2;100質量部を10kg/hrの流量で二軸混練機に供給して175℃で混練し更に混練搬送中の樹脂混合物にトリレンジイソシアネート(TDI)2.0質量部を供給して更に混練して樹脂A-3を得た。得られた樹脂のTg:63℃、Mn:3000、Mw:90000、Mw/Mn:30、水酸基価:136(KOHmg/g)であった。

【0095】

乳化助剤B-1;

5リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、水分離装置、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、エチレングリコール(EG)66.0mol、トリエチレングリコール(TEG)10.0mol、ジエチレングリコール(DEG)24.0mol、テレフタル酸(TPA)60.0mol、イソフタル酸(IPA)20mol、5-ナトリウムスルホイソフタル酸20.0molを仕込みフラスコ内に窒素を導入しながら180~240℃で脱水縮重合し乳化助剤B-1を得た。B-1のTg:47℃、Mn:2300、Mw:50000であった。

【0096】

実施例1

樹脂A-1を64.8質量部、乳化助剤B-1を27.8質量部、シアン顔料FG7351(東洋インキ製造株式会社製)5質量部、精製カルナバワックス1号粉末(日本ワックス株式会社製)2.3質量部をヘンシェルミキサーにて分散混合した。これを二軸混練機PCM30-41.5(株式会社池貝製)に3.6kg/hrで供給し、100℃で熔融混練すると共に、押し出し機のペント部に設けた供給口から蒸留水を1.3kg/hrで連続的に供給して微粒子水性分散体を得た。得られた微粒子水性分散体の体積50%平均粒径は0.6μmであった。この微粒子水性分散体の固形分を30質量%となるように調整した。この微粒子水性分散体200gと0.5質量%水酸化ナトリウム水溶液200gをステンレスフラスコに入れCLEARMIX(エムテック株式会社製)にて30℃にて30分攪拌混合後、蒸留水350gを添加し70℃で6時間保持して会合・融着させ、室温に冷却後、濾過、洗浄、乾燥を行った。この様にして得られた固形分100質量部に対し、疎水性シリカ(アエロジルR972 日本アエロジル株式会社製)0.1質量部を添加混合してトナーを得た。得られたトナーの体積50%平均粒径は7.2μmであった。このトナーを、市販の複写機を用いて定着性とオフセット性を判定し、更に光沢性を調べた。また、クリーニング性、保存性試験を行った。それらの結果を、その他の実施例及び比較例の結果とあわせて表1に示す。

【0097】

実施例2

樹脂A-1の代わりに樹脂A-2を用いた以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。得られた微粒子水性分散体の体積50%平均粒径は1.1μmであり、トナーの体積50%平均粒径は0.6μmであった。

【0098】

実施例3

樹脂A-1の代わりに樹脂A-3を用いた以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。得

られた微粒子水性分散体の体積 50% 平均粒径は $0.5 \mu\text{m}$ であり、トナーの体積 50% 平均粒径は $6.5 \mu\text{m}$ であった。

【0099】

実施例 4

乳化助剤 B-1 の代わりにスルホン酸基含有ポリエステルであるニチゴーポリエステル WR-901 (日本合成化学工業株式会社製) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてトナーを得た。得られた微粒子水性分散体の体積 50% 平均粒径は $0.9 \mu\text{m}$ であり、トナーの体積 50% 平均粒径は $7.1 \mu\text{m}$ であった。

【0100】

実施例 5

乳化助剤 B-1 の代わりにスルホン酸基含有ポリエステルであるニチゴーポリエステル W-0223 (日本合成化学工業株式会社製) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてトナーを得た。得られた微粒子水性分散体の体積 50% 平均粒径は $0.6 \mu\text{m}$ であり、トナーの体積 50% 平均粒径は $7.3 \mu\text{m}$ であった。

【0101】

実施例 6

樹脂 A-1 を 64.8 質量部、スルホン酸基含有ポリエステルであるニチゴーポリエステル W-0223 (日本合成化学工業株式会社製) 27.8 質量部を二軸混練機 PCM30-41.5 (株式会社池貝製) に 3.6 kg/hr で供給し 120°C で熔融混練すると共に、押出し機のベント部に設けた供給口から蒸留水を 1.3 kg/hr で連続的に供給して微粒子水性分散体を得た。得られた微粒子水性分散体の体積 50% 平均粒径は $0.5 \mu\text{m}$ であった。この微粒子水性分散体の固形分を 20 質量% となるように調整した。また、精製カルナバワックス 1 号粉末 (日本ワックス株式会社製) 20.0 質量部、ネオベレックス F-25 (花王株式会社製) 2.0 質量部、イオン交換水 78.0 質量部を 140°C に加熱し、ゴーリンホモジナイザーで $560 \times 105 \text{ N/m}^2$ の吐出圧力で乳化した後、急冷し、離型剤分散液を得た。この離型剤分散液の体積 50% 平均粒径は $0.12 \mu\text{m}$ であった。また、シアン顔料 FG7351 (東洋インキ製造株式会社製) 20.0 質量部、ネオベレックス F-25 (花王株式会社製) 5.0 質量部、イオン交換水 75.0 質量部を混合し、超音波洗浄機 W-113 (本多電子株式会社製) にて発振周波数 28 kHz で 10 分間分散して着色剤分散液を得た。この着色剤分散液の体積 50% 平均粒径は $0.15 \mu\text{m}$ であった。この微粒子水性分散体 270 g、着色剤分散液 20 g、離型剤分散液 10 g と 2 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 400 g をステンレスフラスコに入れ CLEARMIX (エムテック株式会社製) にて 30°C にて 30 分攪拌混合後、蒸留水 800 g を添加し 70°C で 6 時間保持して会合・融着させ、室温に冷却後、濾過、洗浄、乾燥を行った。得られた固形分 100 質量部に対し疎水性シリカ (アエロジル R972 日本アエロジル株式会社製) 0.1 質量部を添加混合してトナーを得た。得られたトナーの体積 50% 平均粒径は $6.5 \mu\text{m}$ であった。このトナーを、市販の複写機を用いて定着性とオフセット性を判定し、更に光沢性を調べた。また、クリーニング性、保存性試験を行った。

【0102】

実施例 7

シアン顔料 FG7351 (東洋インキ製造株式会社製) の代わりにマゼンタ顔料 TONER MAGENTA E02 (クラリアント社製) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてトナーを得た。得られた微粒子水性分散体の体積 50% 平均粒径は $0.5 \mu\text{m}$ であり、トナーの体積 50% 平均粒径は $7.3 \mu\text{m}$ であった。

【0103】

実施例 8

シアン顔料 FG7351 (東洋インキ製造株式会社製) の代わりにイエロー顔料 TONER YELLOW HG VP2155 (クラリアント社製) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてトナーを得た。得られた微粒子水性分散体の体積 50% 平均粒径は $0.6 \mu\text{m}$ であり、トナーの体積 50% 平均粒径は $7.3 \mu\text{m}$ であった。

【0104】

比較例 1

5 リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、イオン交換水 47.6 質量部、スチレン 37.0 質量部、n-ブチルアクリレート 3.0 質量部、アクリル酸 0.6 質量部、ドデカンチオール 2.4 質量部、4 臭化炭素 0.4 質量部、ネオペックス F-25 (花王株式会社製) 4.0 質量部をフラスコに投入し、フラスコ中で分散、乳化し 10 分ゆっくりと混合しながら、過硫酸アンモニウム 0.4 質量部を溶解したイオン交換水 5.0 質量部を投入し、窒素置換を行った。フラスコを攪拌しながら 70℃ にて、5 時間乳化重合を行った。これにより、体積 50% 平均粒径 0.16 μm 、Tg 59℃、重量平均分子量 12000 のスチレン系樹脂分散液 1 を得た。また、5 リットルの四つ口フラスコに還流冷却器、窒素ガス導入管、温度計及び攪拌装置を取り付け、イオン交換水 50.2 質量部、スチレン 28.0 質量部、n-ブチルアクリレート 12.0 質量部、アクリル酸 0.8 質量部、ネオペックス F-25 (花王株式会社製) 4.0 質量部をフラスコに投入し、フラスコ中で分散、乳化し 10 分ゆっくりと混合しながら、過硫酸アンモニウム 0.3 質量部を溶解したイオン交換水 5.0 質量部を投入し、窒素置換をおこなった。フラスコを攪拌しながら 70℃ にて、5 時間乳化重合を行った。これにより、体積 50% 平均粒径 105 nm、Tg 53℃、重量平均分子量 55 万のスチレン系樹脂分散液 2 を得た。また、精製カルナバワックス 1 号粉末 (日本ワックス株式会社製) 20.0 質量部、ネオペックス F-25 (花王株式会社製) 2.0 質量部、イオン交換水 78.0 質量部を 140℃ に加熱し、ゴーリンホモジナイザーで $560 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ の吐出圧力で乳化した後、急冷し、離型剤分散液を得た。この離型剤分散液の体積 50% 平均粒径は 0.12 μm であった。また、シアン顔料 FG 7351 (東洋インキ製造株式会社製) 20.0 質量部、ネオペックス F-25 (花王株式会社製) 5.0 質量部、イオン交換水 75.0 質量部を混合し、超音波洗浄機 W-113 (本多電子株式会社製) にて発振周波数 28 kHz で 10 分間分散して着色剤分散液を得た。この着色剤分散液の体積 50% 平均粒径は 0.15 μm であった。上記のスチレン系樹脂分散液 1 を 180 g、スチレン系樹脂分散液 2 を 80 g、着色剤分散液 30 g、離型剤分散液 30 g、サニゾール B 50 (花王株式会社製) 1.5 g を丸型フラスコ中でホモミキサーで混合分散した後、加熱用オイルバスでフラスコを攪拌しながら 50℃ まで加熱した。50℃ で 1 時間保持した。その後、ここにネオペックス F-25 9.0 g を追加した後、フラスコを密閉して、攪拌を継続しながら 105℃ まで加熱し、3 時間保持した。室温に冷却後、濾過、洗浄、乾燥を行い、得られた固形分 100 質量部に対し疎水性シリカ (アエロジル R 972 日本アエロジル社製) 0.1 質量部を添加混合してトナーを得た。得られたトナーの体積 50% 平均粒径は 6.1 μm であった。このトナーを市販の複写機を用いて定着性とオフセット性を判定して熱ローラの汚染性の程度を調べ、また、クリーニング性、保存性試験を行った。

【0105】

比較例 2

樹脂 A-1 を 92 質量部に対してシアン顔料 FG 7351 (東洋インキ製造株式会社製) 5 質量部及び精製カルナバワックス 1 号粉末 (日本ワックス株式会社製) 3 質量部、酢酸エチル 200 質量部をボールミルで 48 時間分散した。ステンレスフラスコに蒸留水 200 質量部、第三リン酸カルシウム 10% スラリー 100 質量部を入れ CLEARMIX (エムテック株式会社製) にて攪拌しながら上記分散液 100 質量部をゆっくり投入して混合懸濁した。その後減圧下で溶媒・第三リン酸カルシウムを除去し、洗浄、乾燥を行い、得られた固形分 100 質量部に対し疎水性シリカ (アエロジル R 972 日本アエロジル社製) 0.1 質量部を添加混合してトナーを得た。得られたトナーの体積 50% 平均粒径は 11.3 μm であった。このトナーを市販の複写機を用いて定着性と耐オフセット性を判定して熱ローラの汚染性の程度を調べ、また、クリーニング性、保存性試験を行った。

【0106】

【表 1】

実施例/比較例 No	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2
定着性	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1
耐オフセット性	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
光沢性	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1
クリーニング性	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2
保存性	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2

【0107】

本発明の微粒子水性分散体及び該微粒子水性分散体を会合、融着することにより得られるトナーは優れた定着性、耐オフセット性、光沢性、クリーニング性、保存性を有することを確認した。

【書類名】 要約書**【要約】****【課題】**

定着性、耐オフセット性と光沢性に優れ、実質的に溶剤を含まず、粒径や粒形が揃い、小粒径化にも対応できるトナーの製造方法及び該トナーを提供すること。また、上記のトナーを効率的に得られるトナー用微粒子水分散体を提供すること。

【解決手段】

少なくとも樹脂と乳化助剤と、水または塩基性水溶液とを溶融混合して微粒子水性分散体を得る。次いで、これの会合体を形成し、更に必要に応じて熱融着、洗浄、乾燥を行ってトナーを得る。

特願 2 0 0 4 - 0 8 2 5 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号

氏 名

三井化学株式会社